

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-168658

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 69/12		9538-4D		
67/00		9538-4D		
69/02		9538-4D		
B 3 2 B 5/18				

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-273188

(22) 出願日 平成7年(1995)10月20日

(31) 優先権主張番号 特願平6-255566

(32) 優先日 平6(1994)10月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 栗原 優

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 房岡 良成

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 池田 敏裕

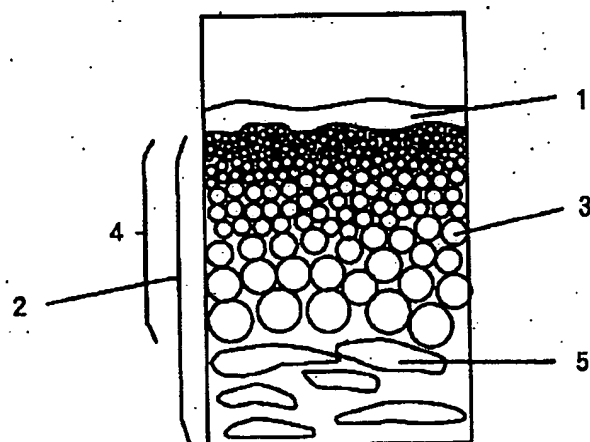
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 微細孔層を有する膜、複合膜および液体分離方法

(57) 【要約】

【構成】 細孔径が主に200nm以下のA層と、主に200nm以上のB層の2層を有し、A層の厚さが2 μ m以上、B層の厚さが8 μ m以上で、かつA層とB層の厚さの合計に対するA層の厚さの割合Xが20%以上であることを特徴とする微細孔層を有する膜。

【効果】 60atmを越える圧力で逆浸透分離を行なうに際して高い分離性能で、高濃度溶液の分離を行なうことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔径が主に200nm以下のA層と、主に200nm以上のB層の2層を有し、A層の厚さが2μm以上、B層の厚さが8μm以上で、かつA層とB層の厚さの合計に対するA層の厚さの割合Xが20%以上であることを特徴とする微細孔層を有する膜。

【請求項2】 非対称構造であることを特徴とする請求項1記載の微細孔層を有する膜。

【請求項3】 細孔径100nm以下の細孔の細孔体積空孔率が25%以上であることを特徴とする請求項1記載の微細孔層を有する膜。

【請求項4】 請求項1記載の微細孔層を有する膜に分離機能層を設けたことを特徴とする複合膜。

【請求項5】 分離機能層を形成するポリマーがポリアミド、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステル、セルロースエステル、ポリイミド、ポリアミック酸、ビニルポリマーから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項4記載の複合膜。

【請求項6】 分離機能層を形成するポリマーが架橋ポリマーであることを特徴とする請求項4記載の複合膜。

【請求項7】 分離機能層を形成するポリマーが界面反応で得られる架橋ポリマーであることを特徴とする請求項4記載の複合膜。

【請求項8】 分離機能層を形成するポリマーがポリアミドであることを特徴とする請求項4記載の複合膜。

【請求項9】 分離機能層を形成するポリマーが架橋芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項4記載の複合膜。

【請求項10】 微多孔性支持膜が非対称構造であることを特徴とする請求項4記載の複合膜。

【請求項11】 セルロース系ポリマー、ポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、ビニルポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンオキシドから選ばれる少なくとも一種からなることを特徴とする請求項1記載の微細孔層を有する膜。

【請求項12】 界面反応において多官能水溶性有機物の水溶液を支持膜に塗布した後、支持膜上で該水溶液の濃縮を行ない、多官能水溶性有機物と反応する多官能有機物を水と非混合の溶媒に溶解した溶液と反応することを特徴とする請求項4記載の複合膜の製造方法。

【請求項13】 50atm以上の操作圧力で高濃度溶液を分離することを特徴とする、請求項1記載の微細孔層を有する膜を用いた液体分離方法。

【請求項14】 高濃度溶液が溶質濃度0.1%以上の溶液であることを特徴とする請求項13記載の微多孔性を有する膜を用いた液体分離方法。

【請求項15】 A層の表面が平均細孔径100nm以下であることを特徴とする請求項1記載の微細孔層を有する膜。

【請求項16】 割合Xが30%以上であることを特徴とする請求項1記載の微細孔層を有する膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液体混合物を分離するための高性能な微細孔層を有する膜とその製造方法、およびその使用方法に関するものである。本発明の微細孔層を有する膜は海水の淡水化、かん水の脱塩、排水の処理および有価物の濃縮、回収に用いることができる。特に、高濃度の非分離液を高圧で分離する際に本発明の分離膜は有効である。

【0002】

【従来の技術】 従来、工業的に利用されている半透膜には非対称膜型の酢酸セルロース膜があった（例えば、米国特許第3,133,132号明細書、同第3,133,137号明細書）。しかし、この膜は耐加水分解性、耐微生物性などに問題があり、塩排除率、水透過性も十分ではなかった。このため、酢酸セルロース非対称膜は一部の用途には使用されているが広範囲の用途に実用化されるには至っていない。

【0003】 これらの欠点を補うべく非対称膜とは形態を異にする半透膜として微多孔性支持膜上に異なる素材で実質的に膜分離性能をつかさどる分離機能膜を被覆した分離膜が考案された。複合膜では、分離機能膜と微多孔性支持膜の各々に最適な素材を選択する事が可能であり、製膜技術も種々の方法を選択できる。

【0004】 現在市販されている複合膜の大部分は微多孔性支持膜上にゲル層とポリマーを架橋した分離機能膜を有するものと、微多孔性支持膜上でモノマーを界面重合した分離機能膜を有するものの2種類である。前者の具体例としては、特開昭49-13282号公報、特公昭55-38164号公報、Pレポート80-182090、特公昭59-27202号公報、同61-27102号公報などがある。後者の具体例としては米国特許第3,744,942号明細書、同第3,926,798号明細書、同第4,277,344号明細書、特開昭55-147106号公報、同58-24303号公報、同62-121603号公報などがある。

【0005】 これらの複合膜では酢酸セルロース非対称膜よりも高い脱塩性能が得られている。さらにこれらの膜は殺菌に用いられる塩素、過酸化水素に対する耐久性も向上されつつあり用途が広がってきている段階にある。この型の膜の問題としては、水透過性を高めようとすると（低圧高造水量化）、分離機能膜を非常に薄く塗るため、微多孔性支持膜の傷、あるいは異物などによって、欠点を生じやすいこと、また平膜状の複合膜の場合には、スパイラル、プレートアンドフレーム型のエレメントとして使用するにあたり、エレメント製造時の作業中に分離機能膜に傷がつき、膜本来の脱塩性能に対してエレメントの脱塩性能が低下する現象がしばしば生じ

た。これらは最近特に要望が強くなってきている高排除性の妨げになっている。これらの問題は製造技術の向上によって解決されつつあり、この高い性能の複合膜が市販されている段階にある。

【0006】特に、ある一定濃度以下の透過液を得るためには分離対象液の濃度が高いほど、高い排除率が必要となる。例えば1%の溶液から100ppmの透過液を得る場合には、排除率は99%で良いが、4%の溶液から100ppmの透過液を得るためには99.75%の排除率が必要になり、高排除率膜の要望はますます強く

【0007】さらに、逆浸透膜による分離を行なうに際しては、供給液の浸透圧と透過液の浸透圧の差以上の圧力を供給液側にかけることが必要であり、特に供給液の濃度が高く、浸透圧が高い場合には高い圧力を操作圧力として必要とする。さらに、供給液に対する透過液の量の割合（これを収率という）が高くなると濃縮液の濃度が高くなる。例えば海水の淡水化の場合、海水の濃度3.5%に対応する浸透圧は25.4atmであり、収率40%で淡水化を行なうと濃縮水の濃度は約6%で濃縮水の濃度6%に対応する浸透圧、約45atm以上の操作圧力が必要である。透過水の水質と水量を充分に得るためには、実際には濃縮水濃度に対応する浸透圧よりも約20atm（この圧力を有効圧力と呼ぶ）程度高めの圧力を逆浸透膜に加えることが必要である。従来、一般的には海水淡水化は60から65atm程度の圧力をかけて収率40%程度の条件で運転されている。

【0008】一方、高濃度溶液の分離・濃縮の場合などでは70atm以上の圧力で短期間、逆浸透膜装置が運転されている例がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】海水淡水化の場合、得られる透過水のコストは収率に左右され、収率を高くする方が好ましい。しかし、実際の運転では収率を上げることは操作圧力を高くすることに相当する。従来膜は主に10~30atmの中圧で使用されるものであり、海水淡水化や高濃度溶液の分離・濃縮に用いられる膜でも60~70atmで使用されるものがほとんどであった。これらの膜は、70atm程度までの耐圧性を有しており、これ以下の圧力を使用するには充分な膜性能を発揮するが、これ以上の圧力を使用しようとすると充分な膜性能を発揮できないものであった。

【0010】一般に膜に圧力をかけると膜は圧密化を起こすが、圧力を除くともとの形態に戻る。しかし、限界圧力以上の圧力を加えると非対称膜あるいは支持膜のポイドがつぶれたり、分離機能膜がさらに緻密化して膜形態、膜性能が変化する。具体的には膜透過係数が小さくなり、本来の膜透過係数から予測される透過水量よりも小さくなってしまふ。一方で、膜面の凹凸が強調されるため分離機能膜が凹凸に添って引き伸ばされたり傷が

入りやすくなったりして溶質透過係数が大きくなり予想される排除率よりも低下する。

【0011】本発明は、耐圧性が高く70atm以上の圧力をかけても、膜の分離特性の変化が小さく、かつ70atm以上の圧力で運転した際の性能の経時変化が小さい微細孔層を有する膜およびその使用方法を提供することを目的とする。さらに、70atm以上での耐圧性が向上すれば、従来の使用圧力である50~70atmにおいても性能安定性の向上が期待できる。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は基本的に下記の構成を有する。すなわち、「細孔径が主に200nm以下のA層と、主に200nm以上のB層の2層を有し、A層の厚さが2μm以上、B層の厚さが8μm以上で、かつA層とB層の厚さの合計に対するA層の厚さの割合Xが20%以上であることを特徴とする微細孔層を有する膜。」である。

【0013】本発明において、細孔径の判定は断面の電子顕微鏡写真による。断面の電子顕微鏡は次の手順で観察写真を解析して測定できる。まず、タフタや不織布などの膜の裏うち材が存在する場合はこれらを剥がした後、中空糸膜などの場合はそのまま、凍結切断法で切断して断面観察のサンプルとする。このサンプルに白金または4酸化ルテニウム、好ましくは4酸化ルテニウムを薄くコーティングして3~6kVの加速電圧で高分解能電界放射型走査電子顕微鏡(UHR-FE-SEM)で観察する。高分解能電界放射型走査電子顕微鏡は、日立製S-900型電子顕微鏡などが使用できる。電子顕微鏡の倍率としては、1000~50000倍程度が好ましい。特に、細孔径と層の厚みを測定する場合には5000~20000倍が好ましい。得られた電子顕微鏡写真から観察倍率を考慮して細孔径を直接測ることができる。例えば、5000倍の電子顕微鏡写真で長さ10cmの断面に平行な直線を断面の任意の位置に引き、その直線上でポリマーの部分とポリマーのない部分即ち細孔部分を区別し、各々の細孔部分の長さを測定することができる。この各々の細孔部分の長さが細孔径である。

【0014】また、主な細孔径が200nm以下とは、膜面に平行な直線上で測定した細孔径が200nm以下の細孔の数が10cmの直線上の全細孔の数の半分以上であることをいい、数平均の細孔径が200nm以下であっても良い。更に、主な細孔径が200nm以下のA層の厚みとは、上記直線上で200nm以下の細孔の数が全細孔の半分以上になる境界の直線あるいは数平均の細孔径が200nm以上になる境界の直線と細孔径が小さい方の膜表面との距離をいう。同様にしてB層の厚みは該境界の直線と細孔径が大きい方の膜表面との距離である。

【0015】A層の厚みは2μm以上であり、好ましくは2~100μm、更に好ましくは2~50μmであ

10

20

30

40

50

る。A層の厚みが小さすぎると分離性能や耐圧性が十分でなく大きすぎると透過性が小さくなりすぎる。また、B層の厚みは8 μ m以上であり、好ましくは8~400 μ m、更に好ましくは8~200 μ mである。A層とB層の厚みの合計は、10 μ m~数mmであり、膜強度の面から10 μ m以上、扱い易さやモジュール加工のし易さの面で400 μ m以下が好ましい。また、本発明の分離膜が高圧で十分な耐圧性を有するためにはA層とB層の厚みの合計に対するA層の厚みの割合Xは、20%以上であることが必要である。好ましくはXは30%以上であり、更に好ましくは50%以上である。

【0016】なお、A層やB層の境界が不明瞭であったり、複雑に入り組んでいたり、あるいは明確に層を形成していない場合は、細孔径をカウントして、200nmを境にして、以下のものをAグループ、以上のものをBグループに分類して、A、BグループをそれぞれA、B層に仮想的に再構成して、仮の層厚さや割合Xを算出することにより判定すればよい。

【0017】本発明においては、前記のように細孔径で規定しているが、逆にポリマー実質からも本発明を把握することができる。即ち、本発明の微細孔層を有する膜は、そのポリマー実質はポリマーの粒子状物あるいは円柱状物が凝集あるいは融着した微細構造を有する。そして、直径が1~100nmの範囲内にあるポリマーの粒子状物あるいは円柱状物が凝集あるいは融着した微細構造の厚みが全膜厚の20%以上であることが好ましい。

【0018】これら粒子状物あるいは円柱状物の平均径は5~80nm、好ましくは10~70nm、さらに好ましくは15~50nmである。平均径が小さすぎると分離膜の透過性が小さくなり好ましくない。また、平均径が大きすぎると膜表面に凹凸ができやすくなり好ましくない。

【0019】本発明における粒子状物または円柱状物が凝集あるいは融着した微細孔層の厚みは該微細孔層を有する膜の全厚みの20%以上であり、好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上である。厚みの割合が小さいと細孔径200nm以上の細孔を有する層の相対膜厚が多くなり、また圧力をかけた時に膜全体の圧密化が大きく、そのため分離膜の膜性能の変化が大きく好ましくない。また、該粒子状物または円柱状物が凝集あるいは融着した層の厚みの絶対値は該微細孔層を有する膜の全膜厚によって異なるが1~50 μ m、好ましくは5~40 μ m、さらに好ましくは10~40 μ mである。厚みの絶対値が小さすぎると分離膜の耐圧性が充分でなく、また厚みの絶対値が大きすぎると膜の透過速度が小さくなりすぎて好ましくない。

【0020】本発明の微細孔層を有する膜とは、膜の少なくとも一部に微細孔層を有する膜であり、これ以外にマクロポイド層、均一層、あるいは限外濾過機能や逆浸透分離機能などを有する分離機能層等も含んでいても良

い。本発明の微細孔層を有する膜は、もちろん、それ自身、限外濾過や逆浸透等の分離機能を有する、膜の各部分が同一の素材からなる非対称膜として用いることができる。しかし、特に海水淡水化用途などで逆浸透法に用いるには、好ましくは膜表面に異なる素材で実質的に分離性能を司る分離機能膜を被覆した微細孔層を有する膜とすることが好ましい。即ち、本発明の微細孔層を有する膜を多孔性支持膜とする複合膜である。この時、分離機能膜は緻密なA層表面に形成されることが好ましい。A層の表面は平均細孔径100nm以下の緻密層であることが好ましい。特に、膜の各部分が同一素材からなる非対称膜の場合は、該緻密層の平均細孔径は50nm以下であることが好ましく、更に好ましくは10nm以下である。

【0021】以下、特に限定されるものではないが、本発明の微多孔膜を微多孔性支持膜として用いた複合膜に基づいて本発明を詳細に説明する。従って、以下、単に「微多孔性支持膜」といった場合は、主に本発明の微細孔層を有する膜を指すものとし、又、単に「分離膜」と言った場合、本発明の微細孔層を有する膜あるいはそれを微多孔性支持膜として用いた複合膜のことを指すものとする。

【0022】本発明において、微多孔性支持膜という場合、実質的には逆浸透分離性能を有さない層を指し、複合膜においては実質的に分離性能を有する分離機能膜に強度を与えるために支持膜として用いられるものである。

【0023】本発明の複合膜の微多孔性支持膜は、粒子状物または円柱状物の直径が1~100nmの範囲に含んでいることが特徴である。さらに本発明の粒子状物または円柱状物が凝集あるいは融着した微多孔層の厚みが微多孔性支持膜の全厚みの20%以上であることが特徴である。

【0024】本発明を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の微細孔層を有する膜を支持膜として用いて作成した複合膜の断面の模式図である。本発明の分離膜即ち微細孔層を有する膜またはそれを支持膜として用いて作成した複合膜は、A層(4)が、図2に示される従来膜よりも厚いことが特徴である。なお、これらの図は理解を助けるために模式的に描いた図ものであるので、何等これに限定されるものではなく、実際の分離膜では、例えば、分離機能層(1)や微多孔性支持膜(2)あるいはそれらの境界が、明瞭でない場合や分離機能層の素材成分が微多孔性支持膜にもっと複雑に侵入していることもあり得るし、あるいは、A層(4)や200nm以上のポイド(5)の層(B層)との区別や境界が判別しがたい場合もあり得る。

【0025】本発明の微多孔性支持膜の全厚みは1 μ m~数mmであり、膜強度の面から10 μ m以上、扱いやすさやモジュール加工のしやすさの面で100 μ m以下

が好ましい。

【0026】また、本発明において細孔径とは中に存在する空孔（ポイド）およびポリマーの粒子状物あるいは円柱状物の隙間のことである。本発明における該細孔径200nm以上の細孔が存在する層の厚みは全膜厚の80%以下であることが好ましい。より好ましくは70%以下、さらに好ましくは50%以下であり、80%よりも厚みの割合が大きいとの空孔率が大きすぎて分離膜の耐圧性が低くなる。

【0027】また、本発明の分離膜は、細孔径100nm以下の細孔の細孔体積空孔率が25%以上であることが好ましい。より好ましくは35%以上、さらに好ましくは50%以上である。細孔径100nm以下の細孔の細孔体積空孔率が25%よりも小さいと圧力をかけた時の分離膜全体の圧密化が大きく膜性能の変化が大きい。

【0028】ここで細孔体積空孔率は、DSC（示差走査熱量）測定あるいはガス吸着測定と分離膜の含水量測定の結果から求めることができる。

【0029】DSC測定では細孔径の大きさによって細孔内の水の凝固点が変わることを利用してDSC曲線から細孔の径と細孔内に存在する水の重量を測定することができる。細孔内の水の比重を考慮すると、ここから細孔分布曲線を得ることができる。細孔分布曲線は細孔径とそれに対応する細孔のトータルの体積を示したものであり、この曲線の細孔径100nm以下の部分を積分することによって100nm以下の孔径の細孔の全体積を計算することができる。DSC法の測定は、次の通りに行なえる。まず、水中に保存してある膜サンプルを取り出し、軽く付着水を除いた後、少量のサンプルを密閉パンに詰めて、秤量する。これを示差走査熱量計（Perkin-Elmer社製DSC-2）に装填する。試料は、一旦冷却してから、再昇温して-0.3℃で保持し、ここから0.5℃/分以下の降温速度で冷却過程の測定をおこなう。このようにしてDSC測定を行なうと、細孔半径に対応した温度にピークを持つ凍結曲線が得られる。細孔水の融点降下度あるいは凝固点降下度 ΔT は、細孔半径 r と次の関係が成立する。

$$【0030】 r = \alpha / \Delta T + t \quad *$$

$$a \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$$

$$= F / (P - \pi_1 + \pi_2) \times 115.7 \times 10^{-5} \quad (1)$$

ここでFとは膜1m²あたり1日に透過する量をm³単位で示したものであり、透過流束、造水量と呼ぶ。Pはatmで表わした操作圧力である。また、 π_1 は供給液の浸透圧であり、 π_2 は透過液の浸透圧である。aが大きいほど透過しやすい膜である。

$$b \text{ (cm} \cdot \text{sec}^{-1})$$

$$= (1 - R) \times a \times (P - \pi_1 + \pi_2) / R \quad (2)$$

ここでRは膜の溶質排除率であり、供給液の濃度と透過液の濃度の差を供給液濃度で割った値(%)である。こ

*ここで α は水/氷の界面張力に関係する比例定数であり、 t は不凍水の厚みである。不凍水とは膜のポリマー表面に吸着して凍らない水のことである。 t を1nmと仮定してDSC曲線の横軸を細孔半径に、縦軸の熱流束 dq/dt を比重を考慮して細孔体積変化率 dV/dr に変換することによってDSC曲線から細孔径分布曲線を算出できる。この曲線について細孔径100nm以下の部分を積分すると細孔径100nm以下の細孔の全細孔体積を求めることができる。

【0031】一方、ガス吸着法では、凍結乾燥したサンプルの一定量を測定セル内に入れ、窒素ガスを用いてDH法(Dollimore and Heal法)で細孔分布曲線を求めることができる。ただし、サンプルによっては凍結乾燥時に形態が変化し、細孔径などが変わるので用いるサンプル、処理方法に注意が必要である。

【0032】このようにして求めた絶乾サンプル単位重量当たりの細孔体積を絶乾サンプルの単位重量当たりの空孔体積で割って細孔体積空孔率を求めることができる。

【0033】さらに、分離膜の含水量は、水に浸漬したサンプルに付着した水分を注意深く拭き取ったのち、秤量し、サンプルの絶乾重量との差を水分量とし、単位絶乾重量にたいする水分の量で計算する。さらに、水の比重を考慮してサンプルの単位重量当たりの空孔体積を求めることができる。

【0034】本発明の微細孔層を有する膜は非対称膜であることが好ましい。また、本発明におけるA層又はB層はそれぞれ均一な細孔径の微細孔を有する構造であっても良いが、非対称構造であることが好ましい。非対称構造とは片面にち密で微細な孔を持ち、もう一方の面まで徐々に大きな微細な孔を持つ構造である。更にA層とB層は連続的に細孔径が変化しており、A層及びBが一体となった非対称構造の膜が好ましい。

【0035】一方、本発明において透過速度係数(aで表わす)とは単位時間、単位膜面積に単位有効圧力で膜を透過する溶液の重量を表わしたもので、次の式で計算できる。

$$【0036】$$

※【0037】さらに膜の溶質透過係数(bで表わす)は単位膜面積、単位時間あたりに膜両面の単位濃度差で透過する溶質の量を表わしたもので、次式によって計算できる。

$$【0038】$$

のbが小さいほど排除率が高い膜である。

【0039】これらのaおよびbは膜に固有の値であ

※

50

り、操作圧力、供給液の濃度によらないものである。しかしながら、実際には従来の膜では60 atmを越える圧力で膜を使用すると圧力により膜が変形して60 atm以下で測定して得られたa, bの値と異なってしまふ。その変化を比率で表わすと、例えば56 atmでの測定に比べて90 atmの測定ではaの値は40%近く小さくなってしまふ。また、bの値は30%を越えて大きくなる。しかしながら、これらの変化率は0に近い方が好ましく、本発明の分離膜はこのAの値の変化率は30%以下であり、さらに耐圧性の高い膜では20%以下である。さらに、本発明の分離膜はbの値の変化率も30%以下であり、さらに耐圧性の高い膜では20%以下の変化率である。

【0040】微多孔性支持膜の素材にはポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、セルロース系ポリマー、ビニルポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンオキシドなどのホモポリマーあるいはコポリマーを単独あるいはブレンドして使用することができる。ここでセルロース系ポリマーとしては酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、ビニルポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルなどが使用できる。中でもポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホンなどのホモポリマーまたはコポリマーが好ましい。より好ましくは酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、またはポリフェニレンスルホンが挙げられ、さらに、これらの素材の中では化学的、機械的、熱的に安定性が高く、成型が容易であることからポリスルホンが一般的に使用できる。また、微多孔性支持膜は、布、不織布、紙などで裏うちされていてもよい。なお、支持機能と逆浸透分離などの分離機能を合わせ持つ膜として用いる場合には、膜素材としては、ポリアミド、酢酸セルロース等が特に好適である。

【0041】本発明において、微多孔性支持膜という場合、実質的には逆浸透分離性能を有さない層を指し、複合膜においては実質的に分離性能を有する分離機能膜に強度を与えるために支持膜として用いられるものである。

【0042】非対称膜あるいは微多孔性支持膜は例えば、“オフィス・オブ・セイリーン・ウォーター・リサーチ・アンド・ディベロップメント・プログレス・レポート” No. 359, (1968)に記載された方法に従って製造することができる。具体的には、ポリスルホンのジメチルホルムアミド(DMF)溶液を密に織ったポリエステル布あるいは不織布の上に一定の厚さに注型し、一定時間空气中で表面の溶媒を除去した後、水などの凝固液中で凝固させることによって得ることができるが本

発明の微多孔性支持膜はこれらの作製方法で限定されるものではない。

【0043】この微多孔性支持膜に分離機能膜を被覆して、複合半透膜を製造する。本発明において、分離機能膜とは分離膜において実質的に分離機能を有するごく薄い層のことで、分離機能層、活性層、超薄膜、超薄膜層と呼ぶこともある。分離機能膜の素材としては架橋あるいは線状の有機物のポリマーを使用することができる。分離膜が高い分離性能を発現するためには、ポリマーはポリアミド、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステル、セルロースエステル、ポリイミド、ポリアミック酸、ビニルポリマーが好ましく、さらに好ましくはポリアミド、特に芳香族ポリアミドが好ましい。また、さらに分離膜全体の耐圧性を高くし、70 atm以上の圧力でも高い排除率をさらに維持するためには、これらのポリマーが架橋ポリマーであることが好ましい。特に、架橋芳香族ポリアミドおよびその共重合体が好ましい。

【0044】本発明の複合膜における分離機能膜の厚みは1~1000 nmであり、好ましくは5~800 nm、さらに好ましくは10~500 nmである。分離機能膜の厚みが小さすぎると製膜時の欠点の発生が多くなったり取り扱い時に傷つきやすくなったりし、圧力をかけた際にも欠点が発生したりして排除率の低下を招く。また分離機能膜の厚みが大きすぎると透過速度係数が極端に低下して十分な透過量が得られない。

【0045】本発明における分離機能膜の被覆はポリマーをコーティングする方法、コーティングしたポリマーをさらに架橋する方法、モノマーを微多孔製支持膜の膜面で重合する方法、あるいは微多孔製支持膜の膜面で界面重合する方法で行なうことができる。特に界面反応法は薄く均一な分離機能膜が得られ、好ましい。

【0046】本発明の分離膜の形態は平膜でも、中空糸でも構わない。平膜の場合、分離膜は、布、不織布、紙などで裏打ちされていても良い。また、得られた分離膜は平膜は、スパイラル、チューブラー、プレート・アンド・フレームのモジュールに組み込んで、また中空糸は束ねた上でモジュールに組み込んで使用することができるが、本発明はこれらの膜の使用形態に左右されるものではない。

【0047】本発明の分離膜は10 atm程度の操作圧力でも使用することができるが50 atm以上、好ましくは70 atm以上、さらに好ましくは90 atm以上の圧力で使用するには耐圧性の効果が発揮でき、かつ高い透過速度を得ることができる。高圧ポンプの能力、配管材料、膜エレメントあるいはモジュールの部材の耐圧性を考慮すると、使用圧力としては60~200 atm、好ましくは70~150 atmである。

【0048】本発明における高濃度溶液とは溶質濃度が重量%で0.1%以上の溶液であり、前述の通り逆浸透法では浸透圧以上の圧力で分離を行なう必要があるた

め、浸透圧の高い0.5重量%以上の濃度の溶液、好ましくは3%以上、さらに好ましくは5%以上の濃度の溶液の分離に効果がある。また、淡水の収率としては、10%以下の収率でも本発明の膜、分離方法は安定運転の、耐久性の効果があるが、好ましくは10%以上、さらに好ましくは20%以上の収率で運転する場合に効果が大きい。分離する溶液の種類としては水溶液が好ましく、特に高濃度かん水、海水、濃縮海水の淡水化に効果が大きい。

*

$$R(\%)$$

$$= \{ (\text{供給液の濃度} - \text{透過液の濃度}) / \text{供給液の濃度} \} \times 100 \quad (3)$$

$$F(\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}) = (\text{一日の透過液量}) / (\text{膜面積}) \quad (4)$$

実施例1

タテ30cm、ヨコ20cmの大きさのポリエステル繊維からなるタフタ（タテ糸、ヨコ糸とも150デニールのマルチフィラメント糸、繊維密度タテ90本/インチ、ヨコ67本/インチ、厚さ160μ）をガラス板上に固定し、その上にポリスルホン（アモコ社製のUdel P-3500）の15重量%ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を200μの厚みで室温（20℃）でキャストし、しばらく空気中で放置した後、純水中に浸漬して5分間放置することによってポリスルホン微多孔性支持膜を作製した。

【0052】得られた微多孔性支持膜は、電子顕微鏡観察の結果、A層には粒子径5~50nmの粒子が凝集した厚さ17μmの層が膜表面側に存在した。全膜厚（A層+B層）55μmに対してA層の割合Xは37%と見積られた。また、細孔径が200nmよりも大きい細孔の存在する層の厚みは28μmであり各部分での全膜厚に対して51%であった。さらにDSC法で求めた細孔体積空孔率は37%であった。

【0053】得られた微多孔性支持膜を1, 3, 5-トリアミノベンゼンの3重量%水溶液に1分間浸漬した。微多孔性支持膜表面から余分な該水溶液を取り除いた後、イソフタル酸クロライドの0.1重量%n-デカン溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な該溶液を液切りして除去した後、水洗した。このようにして得られた分離膜を3.5%の塩化ナトリウム水溶液を用いてpH6.5、25℃、56atmの条件下で逆浸透評価を行なった結果、排除率99.5%、造水量0.6m³/m²・日の性能が得られた。この時の透過速度係数aは2.2×10⁻⁵、溶質透過係数bは4.9×10⁻⁶であった。同じ複合膜を用いて3.5%塩化ナトリウム水溶液pH6.5、25℃、90atmで逆浸透評価を行なった結果、排除率99.6%、透過水量1.19m³/m²・日であった。この時の透過速度係数aは2.1×10⁻⁵、溶質透過係数bは5.0×10⁻⁶であり、90atmにした時の56atmに対するaおよびbの値の比率はそれぞれ0.95、1.02であった。

* 【0049】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0050】なお、以下の実施例において分離膜の排除率（R）は次式3で計算されるものであり、分離膜の透過速度（F）は次式4で計算されるものである。

【0051】

【0054】又、該ポリスルホン膜は、逆浸透評価前、厚さが55μmであったが、逆浸透評価後、厚さが34μmとなり、38%の減少であった。

【0055】比較例1

タテ30cm、ヨコ20cmの大きさのポリエステル繊維からなるタフタ（タテ糸、ヨコ糸とも150デニールのマルチフィラメント糸、繊維密度タテ90本/インチ、ヨコ67本/インチ、厚さ160μ）をガラス板上に固定し、その上にポリスルホン（アモコ社製のUdel P-3500）の15重量%ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を200μの厚みで室温（20℃）でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによってポリスルホン微多孔性支持膜を作製した。このようにして得られた微多孔性支持膜は、電子顕微鏡観察の結果、A層には、粒子径5~20nmの粒子が凝集した厚さ10μmの層が膜表面側に存在し、全膜厚65μmに対してA層は15%と見積られた。また、細孔径が200nmよりも大きい細孔の存在する層の厚みは55μmであり各部分での全膜厚に対して84~90%と見積もられた。さらにDSC法で求めた細孔体積空孔率は17%であった。

【0056】得られた微多孔性支持膜を用いて実施例1と同じようにして分離膜を作製した。このようにして得られた分離膜を3.5%の塩化ナトリウム水溶液を用いてpH6.5、25℃、56atmの条件下で逆浸透評価を行なった結果、排除率99.3%、造水量0.65m³/m²・日の性能が得られた。この時の透過速度係数aは2.4×10⁻⁵、溶質透過係数bは5.3×10⁻⁶であった。同じ分離膜を用いて3.5%塩化ナトリウム水溶液pH6.5、25℃、90atmで逆浸透評価を行なった結果、排除率99.3%、透過水量0.88m³/m²・日であった。この時の透過速度係数aは1.56×10⁻⁵、溶質透過係数bは7.69×10⁻⁶であり、90atmと56atmでのaおよびbの値の比率はそれぞれ0.65、1.45であった。

【0057】又、該ポリスルホン膜は、逆浸透評価前、厚さが65μmであったが、逆浸透評価後、厚さが36μmとなり、45%の減少であった。

【0058】実施例2

実施例1と同様にして微多孔性支持膜を得た。得られた微多孔性支持膜をm-フェニレンジアミンと1, 3, 5-トリアミノベンゼンの2重量%水溶液に1分間浸漬した。微多孔性支持膜表面から余分な該水溶液を取り除いた後、トリメシン酸クロライドとイソフタル酸クロライドの0.1重量%n-デカン溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な該溶液を液切りして除去した後、水洗した。このようにして得られた分離膜を3.5%の塩化ナトリウム水溶液を用いてpH6.5、25℃、56atmの条件下で逆浸透評価を行なった結果、排除率99.6%、造水量0.65m³/m²・日の性能が得られた。この時の透過速度係数aは 2.39×10^{-5} 、溶質透過係数bは 3.02×10^{-6} であった。同じ分離膜を用いて3.5%塩化ナトリウム水溶液pH6.5、25℃、90atmで逆浸透評価を行なった結果、排除率99.7%、透過水量1.12m³/m²・日であった。この時の透過速度係数aは 1.98×10^{-5} 、溶質透過係数bは 3.41×10^{-6} であり、90atmにした時の56atmに対するaおよびbの値の比率はそれぞれ0.83、1.19であった。

【0059】又、該ポリスルホン膜は、逆浸透評価前、厚さが55μmであったが、逆浸透評価後、厚さが29μmとなり、38%の減少であった。

【0060】比較例2

比較例1と同様にして微多孔性支持膜を得た。得られた微多孔性支持膜を使用して実施例2と同様の方法で分離膜を作製した。作製した分離膜を実施例2と同様の方法で逆浸透評価したところ、56atmにおける性能は排除率99.4%、透過水量0.63m³/m²・日であった。このときの透過速度係数aは 2.3×10^{-5} 、溶質透過係数bは 4.4×10^{-6} であった。同じ分離膜を用いて3.5%塩化ナトリウム水溶液、pH6.5、25℃、90atmで逆浸透評価を行なった結果、排除率99.3%、透過水量0.79m³/m²・日であった。この時の透過速度係数aは 1.4×10^{-5} 、溶質透過係数bは 6.25×10^{-6} であり、90atmと56atmでのaおよびbの値の比率はそれぞれ0.62、1.42であった。

【0061】又、該ポリスルホン膜は、逆浸透評価前、厚さが65μmであったが、逆浸透評価後、厚さが36μmとなり、45%の減少であった。

【0062】実施例3

実施例1で使用したポリスルホンの15%DMF溶液の代わりにポリフェニレンスルフィドスルホンの18%ジメチルイミダゾリジノン(DMI)溶液を用いた以外は実施例と同様にして微多孔性支持膜を得た。得られた微多孔性支持膜は、電子顕微鏡観察の結果、A層には、粒子径5~60nmの粒子が凝集した厚さ20μmの層が膜

表面側に存在し、全膜厚50μmに対してA層は40%と見積られた。また、細孔径が200nmよりも大きい細孔の存在する層の厚みは30μmであり各部分での全膜厚に対して60%であった。さらにDSC法で求めた細孔体積空孔率は52%であった。

【0063】得られた微多孔性支持膜を用いて実施例1と同様の方法で分離膜を作製した。このようにして得られた分離膜を3.5%の塩化ナトリウム水溶液を用いてpH6.5、25℃、56atmの条件下で逆浸透評価を行なった結果、排除率99.3%、造水量0.56m³/m²・日の性能が得られた。この時の透過速度係数aは 2.06×10^{-5} 、溶質透過係数bは 4.57×10^{-6} であった。同じ分離膜を用いて3.5%塩化ナトリウム水溶液pH6.5、25℃、90atmで逆浸透評価を行なった結果、排除率99.6%、透過水量1.13m³/m²・日であった。この時の透過速度係数aは 2.0×10^{-5} 、溶質透過係数bは 5.2×10^{-6} であり、90atmと56atmでのaおよびbの値の比率はそれぞれ0.97、1.14であった。

【0064】又、該ポリスルホン膜は、逆浸透評価前、厚さが50μmであったが、逆浸透評価後、厚さが33μmとなり、34%の減少であった。

【0065】比較例3

ポリマー溶液をキャストした後、直ちに凝固した以外は実施例3と同様にして微多孔性支持膜を作製した。得られた微多孔性支持膜は、電子顕微鏡観察の結果、A層には、粒子径5~25nmの粒子が凝集した厚さ5μmの層が膜表面側に存在し、全膜厚45μmに対してA層は11%と見積られた。また、細孔径が200nmよりも大きい細孔の存在する層の厚みは40μmであり各部分での全膜厚に対して89%と見積られた。さらにDSC法で求めた細孔体積空孔率は18%であった。

【0066】得られた微多孔性支持膜を用いて実施例2と同様の方法で分離膜を作製した。このようにして得られた分離膜を実施例2と同様の方法で逆浸透評価したところ、56atmにおける性能は排除率99.4%、造水量0.63m³/m²・日の性能が得られた。この時の透過速度係数aは 2.3×10^{-5} 、溶質透過係数bは 4.4×10^{-6} であった。同じ分離膜を用いて3.5%塩化ナトリウム水溶液pH6.5、25℃、90atmで逆浸透評価を行なった結果、排除率99.3%、透過水量0.79m³/m²・日であった。この時の透過速度係数aは 1.4×10^{-5} 、溶質透過係数bは 6.25×10^{-6} であり、90atmと56atmでのaおよびbの値の比率はそれぞれ0.62、1.42であった。

【0067】又、該ポリスルホン膜は、逆浸透評価前、厚さが45μmであったが、逆浸透評価後、厚さが24μmとなり、47%の減少であった。

【0068】A層はつぶれ難くB層はつぶれやすいので、従来膜と本発明の膜とでは200nm以上のポイド

15

のつぶれ方は同じだがA層とB層の割合が違うので全膜厚の変化や空孔率の変化が相違した。

【0069】本発明の分離膜は分離性能の検証により複合膜として十分な排除率、透水量を保持し耐久性が高く長時間安定して使用できることが明らかとなった。また、厚さの減少率より、微細孔層を有する膜として強固な耐圧性を有することも明らかとなった。

【0070】

【発明の効果】本発明の分離膜およびその使用方法によって、特に60atmを越える圧力で逆浸透分離を行なうに際して高い分離性能で、高濃度溶液の分離を行なうことができる。さらに海水の淡水化においては海水及び高濃度海水を高い収率で、また低いエネルギー、少ないコストで淡水化することができ、得られる水は水質が良

16

く、かつ水量もおおくなる。そして、本発明の分離膜は複合膜としても微細孔層を有する膜としても耐久性が高く長時間安定して使用することができる。

【図面の簡単な説明】

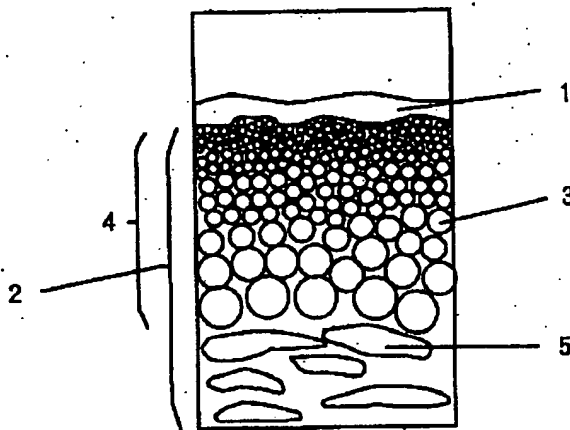
【図1】 従来の分離膜のマシン方向に平行の断面形態の模式図である。

【図2】 本発明の分離膜のマシン方向に平行の断面形態の模式図である。

【符号の説明】

- 1：分離機能膜、
2：微多孔性支持膜
3：微細孔
4：A層
5：200nm以上のポイド

【図1】



【図2】

